

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 205 413

Int.Cl.³

3(51)

C 01 G 49/00

C 07 C 55/07

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 G/ 2412 221

(22) 30.06.82

(44) 28.12.83

(71) siehe (72)

(72) WALTHER, DIRK D., DIPL.-CHEM.; VOLLRATH, ACHIM; MINKES, HARALD; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB LABORCHEMIE APOLDA BFN 5320 APOLDA UTENBACHER STR. 72/74

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMMONIUMTRIOXALATOFERRAT (III)-TRIHYDRAT

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat aus Eisenoxidgelb, Oxalsäuredihydrat und Ammoniaklösung. Sie hat das Ziel, das Verfahren so zu gestalten, daß es mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute, hoher Materialökonomie und technisch sicher betrieben werden kann. Durch die Erfindung wurde die Aufgabe gelöst, ein Verfahren gefunden zu haben, durch das die Umsetzung von Eisenoxidgelb (α -FeOOH) vollständig und in kurzer Zeit erfolgt und das als Nebenprodukt anfallende Ammoniumoxalatmonohydrat als Ausgangsstoff für Neuansätze verwendet werden kann. Um spontane Nebenreaktionen auszuschließen, wird ohne Zusatz von Oxydationsmitteln gearbeitet. In einer siedenden Lösung, die die Komponenten Oxalsäure und Ammoniak im Molverhältnis von 1,06 bis 2 zu 1, vorzugsweise 1,07–1,08 zu 1 enthält, löst sich Eisenoxidgelb (α -FeOOH) in 1–2 Stunden vollständig auf. Das durch die Neutralisation der überschüssigen Oxalsäure entstandene Ammoniumoxalatmonohydrat wird zusammen mit Oxalsäure im Molverhältnis von 1 zu 1,12 bis 3, vorzugsweise 1 zu 1,15 bis 1,16, für weitere Ansätze verwendet. Die Erfindung kann in der chemischen Industrie zur Anwendung kommen.



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 205 413

Int.Cl.³ 3(51) C 01 G 49/00
C 07 C 55/07

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 G/ 2412 221

(22) 30.06.82

(44) 28.12.83

(71) siehe (72)

(72) WALTHER, DIRK D., DIPL.-CHEM.; VOLLRATH, ACHIM; MINKES, HARALD; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB LABORCHEMIE APOLDA BFN 5320 APOLDA UTENBACHER STR. 72/74

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMMONIUMTRIOXALATOFERRAT (III)-TRIHYDRAT

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat aus Eisenoxidgeb, Oxalsäuredihydrat und Ammoniaklösung. Sie hat das Ziel, das Verfahren so zu gestalten, daß es mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute, hoher Materialökonomie und technisch sicher betrieben werden kann. Durch die Erfindung wurde die Aufgabe gelöst, ein Verfahren gefunden zu haben, durch das die Umsetzung von Eisenoxidgeb (α -FeOOH) vollständig und in kurzer Zeit erfolgt und das als Nebenprodukt anfallende Ammoniumoxalatmonohydrat als Ausgangsstoff für Neuansätze verwendet werden kann. Um spontane Nebenreaktionen auszuschließen, wird ohne Zusatz von Oxydationsmitteln gearbeitet. In einer siedenden Lösung, die die Komponenten Oxalsäure und Ammoniak im Molverhältnis von 1,06 bis 2 zu 1, vorzugsweise 1,07–1,08 zu 1 enthält, löst sich Eisenoxidgeb (α -FeOOH) in 1–2 Stunden vollständig auf. Das durch die Neutralisation der überschüssigen Oxalsäure entstandene Ammoniumoxalatmonohydrat wird zusammen mit Oxalsäure im Molverhältnis von 1 zu 1,12 bis 3, vorzugsweise 1 zu 1,15 bis 1,16, für weitere Ansätze verwendet. Die Erfindung kann in der chemischen Industrie zur Anwendung kommen.

Zur PS Nr. 205.413.

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Beschreibung der Erfindung

Titel der Erfindung:

Verfahren zur Herstellung von Ammoniumtrioxalatoferrat-(III)-trihydrat.

5 Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat aus Eisenoxid-gelb, Oxalsäuredihydrat und Ammoniaklösung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

- 10 Es ist bekannt, und u. a. von A. Rosenheim, Z. anorg. Ch. 11 (1896) 216, beschrieben, daß Ammoniumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat durch Eintragen von Eisen(III)-hydroxidgel in eine heiße Ammoniumhydrogenoxalatlösung dargestellt werden kann. Dieses Verfahren führt nur bei
- 15 Verwendung von frisch gefälltem Eisen(III)-hydroxidgel zur Auflösung, gealtertes Eisen(III)-hydroxidgel dagegen ist schwerlöslich.

Weiterhin scheidet sich vor der Kristallisation von Ammoniumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat Eisen(III)-hydro-

20 xid ab, da sich die Zusammensetzung der Lösung von der des Salzes unterscheidet. Die Reaktion muß außerdem unter Luftabschluß durchgeführt werden. Die Verfahrensweise zur Herstellung und Reinigung von Eisen(III)-hydroxidgel ist umständlich und sehr zeitaufwendig.

30 JUN 1982 * 019554

- Es ist ebenfalls bekannt, und von T. Wada, japanische Patentschriften Japan 8910 ('57), Oct. 19, ref. C.A. 52 (1958) P 13206 a und Japan 8911 ('57), Oct. 19, ref. C.A. 52 (1958) P 13205 i, sowie in der Arbeitsvorschrift
- 5 Fo. A 80 (1956) des VEB Laborchemie Apolda beschrieben, daß Ammoniumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat aus Eisen(II)-oxalatdihydrat, Ammoniaklösung, Ammoniumoxalatmonohydrat und Oxalsäuredihydrat hergestellt werden kann. Dabei wird das Eisen(II)-oxalatdihydrat durch Zusatz von 30 %iger
- 10 Wasserstoffperoxidlösung oxydiert. Als Zwischenprodukte treten je nach Reaktionsbedingungen, Eisen(III)-hydroxid, basische Eisen(III)-oxalate, basische Ammoniumeisen(III)-oxalate und bei noch unvollständiger Oxydation Ammonium-
- eisen(II)-oxalat auf.
- 15 Ein Teil der Oxalsäure wird jedoch durch Wasserstoffperoxid oxydiert. Dieser Anteil ist stets unterschiedlich und hängt wahrscheinlich von der Zulaufgeschwindigkeit und der Durchmischung der Suspension ab. Dadurch liegt der Wasserstoffperoxidverbrauch wesentlich über dem
- 20 theoretischen Verbrauch.
- Bei diesem Verfahren ist es notwendig, das Reaktionsgemisch gut zu kühlen. Unter Umständen bildet sich kurzzeitig ein dicker, gelartiger Brei, was sich nachteilig auf Wärmeabführung und Reaktionsführung in großen Rühr-
- 25 kesseln auswirkt.
- Es ist weiterhin bekannt, und in der Arbeitsvorschrift A 249 des VEB Laborchemie Apolda beschrieben, daß Ammoniumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat durch Auflösen von Eisenoxidgeib in siedender Oxalsäurelösung
- 30 und nachfolgender Zugabe von Ammoniaklösung hergestellt werden kann.
- Eisen(II)-verbindungen werden durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zu Eisen(III)-salzen oxydiert. Dabei besteht die Gefahr des Ablaufens unkontrollierter
- 35 Reaktionen, die ein Überschäumen des Kessels und die

Bildung erheblicher Mengen nitroser Gase zur Folge haben.

Die Auflösung von Eisenoxidgelb in siedender Oxalsäurelösung erfolgt sehr langsam und unvollständig. Durch den nicht gleichbleibenden unvollständigen Lösungsvorgang

5. fällt nach der Zugabe von Ammoniaklösung Ammoniumoxalatmonohydrat als unerwünschtes Nebenprodukt in unterschiedlichen Mengen an. Allgemein ist bekannt, daß sich Eisenoxidgelb (α -FeOOH) nur in Salzsäure gut löst.

Zielstellung der Erfindung:

- 10 Die Erfindung hat das Ziel, das Verfahren zur Herstellung von Ammoniumtrioxalatoferrat(III)-trihydrat aus Eisenoxidgelb, Oxalsäuredihydrat und Ammoniaklösung so zu gestalten, daß es mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute, hoher Materialökonomie und technisch sicher betrieben
15 werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

- Durch die Erfindung soll die Aufgabe gelöst werden, ein Verfahren zu finden, durch das die Umsetzung von Eisenoxidgelb vollständig und in kurzer Zeit erfolgt
20 und das als Nebenprodukt anfallende Ammoniumoxalatmonohydrat als Ausgangsstoff für Neuansätze verwendet werden kann. Um spontane Nebenreaktionen auszuschließen, soll ohne Zusatz von Oxydationsmitteln gearbeitet werden.

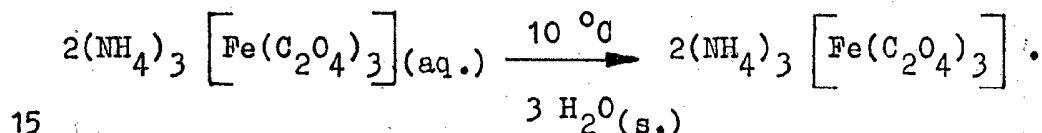
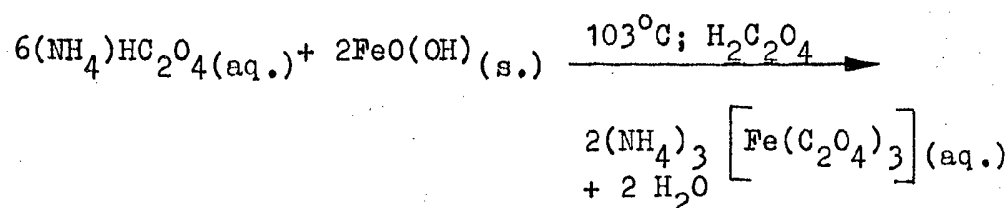
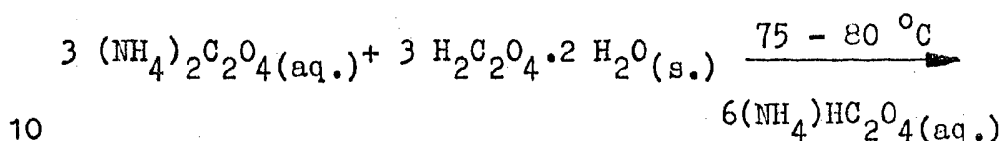
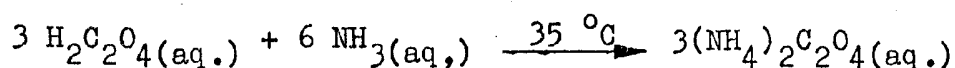
- Es wurde überraschend gefunden, daß sich Eisenoxidgelb
25 in einer siedenden Lösung, die die Komponenten Oxalsäure und Ammoniak im Molverhältnis von 1,06 bis 2 zu 1, vorzugsweise 1,07 bis 1,08 zu 1, enthält, in 0,5 bis 2 Stunden vollständig löst.

- Die überschüssige Oxalsäure wird nach beendeter Auf-
30 lösung mit Ammoniaklösung neutralisiert und das dadurch

anfallende Ammoniumoxalatmonohydrat zusammen mit Oxalsäuredihydrat im Molverhältnis von 1 zu 1,12 bis 3, vorzugsweise 1 zu 1,15 bis 1,16, für Neuansätze verwendet.

- 5 Bei diesen Reaktionsbedingungen ist die Zugabe von Oxidationsmitteln nicht notwendig.

Die Reaktion läuft nach folgendem Reaktionsschema ab:



- Die technisch ökonomischen Auswirkungen liegen darin begründet, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit hoher Ausbeute und in guter Qualität bei kurzer Reaktionszeit und effektivstem Materialeinsatz durchgeführt werden kann, da durch die erfindungsgemäße Reaktionsführung die allgemein bekannte langsame und unvollständige Auflösung von Eisenoxidgelb (α -FeOOH) in verschiedenen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Salzsäure, deutlich schneller und vollständig verläuft. Das als Nebenprodukt anfallende Ammoniumoxalatmonohydrat wird als Ausgangsstoff eingesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl im Labormaßstab als auch in großtechnischer
- 20
- 25

Verfahrensweise angewendet werden, wobei Ammoniumtri-oxalatoferat(III)-trihydrat unabhängig vom Reaktionsvolumen in guter Ausbeute und Qualität als kristallines, hellgrünes Produkt anfällt.

- 5 Die Erfindung soll durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele:

- In einem 2000-Liter-Rührkessel mit Dampfbeheizung werden 225 kg Oxalsäuredihydrat in 1000 Liter 35 °C warmen, 10 destillierten Wasser gelöst. Bei dieser Temperatur wird die Lösung mit 25 %iger Ammoniaklösung neutralisiert, d. h. ein pH-Wert von 7,5 eingestellt. Anschließend werden 260 kg Oxalsäuredihydrat eingetragen und die Lösung auf 75 - 80 °C erwärmt. Zur Reaktionslösung werden 15 106 kg Eisenoxidgegelb gegeben. Nun wird auf Siedetemperatur erhitzt und unter weitestgehendem Lichtausschluß gearbeitet. Nach 1 - 2 Stunden hat sich das Eisenoxidgegelb vollständig aufgelöst und die Lösung dunkelgrün gefärbt. Man läßt die Lösung auf 50 °C abkühlen und neu- 20 tralisiert die überschüssige Oxalsäure mit 25 %iger Ammoniaklösung. Dabei wird ein pH-Wert von 6,0 - 6,3 eingestellt.

- Die Lösung wird filtriert und danach auf eine Dichte von 1,17 - 1,18 g.cm⁻³ bei 95 °C eingeengt. Die Lösung wird 25 im Vakuumkristallisator auf 15 °C abgekühlt. Das ausgeschiedene Ammoniumoxalatmonohydrat trennt man durch Zentrifugation von der Lösung. Dieses wird für Ansätze nach Beispiel 2 verwendet. Die verbleibende Lösung engt man auf eine Dichte von 1,36 g.cm⁻³ bei 95 °C ein. Der 30 pH-Wert der Lösung wird, falls notwendig, mit 25 %iger Ammoniaklösung auf 6,0 - 6,3 nachgestellt und die Lösung im Vakuumkristallisator auf 10 °C abgekühlt.

Durch Zentrifugation trennt man den Kristallbrei in Kristalle und Mutterlauge.

Ausbeute: ca. 400 kg ohne Mutterlauge.

Beispiel 2:

- 5 In einem 2000-Liter-Rührkessel mit Dampfbeheizung werden
255 kg Ammoniumoxalatmonohydrat in 1000 Liter 50 °C
warmen, destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der
Lösung wird mit 25 %iger Ammoniaklösung auf 7,5 nachge-
stellt und man gibt anschließend 260 kg Oxalsäuredihy-
10 drat zur Lösung. Nunmehr erwärmt man die Lösung auf 75 -
80 °C und trägt 106 kg Eisenoxidgelb ein. Die Lösung
wird unter Lichtausschluß zum Sieden erhitzt. Nach 1 - 2
Stunden ist die Auflösung von Eisenoxidgelb beendet. Im
Weiteren verfährt man so, wie im Beispiel 1 beschrieben.
15 Ausbeute: ca. 400 kg ohne Mutterlauge.

Beispiel 3:

- In einem 500 ml-Erlenmeyerkolben werden 29,8 g Oxal-
säuredihydrat in 150 ml destilliertem Wasser unter Er-
wärmen auf 35 °C und Rühren gelöst. Die Lösung wird mit
20 25 %iger Ammoniaklösung neutralisiert, d. h. ein pH-
Wert von 7,5 eingestellt. Nun fügt man 34,5 g Oxalsäure-
dihydrat zur Lösung und erwärmt auf 80 °C.
Danach werden 14 g Eisenoxidgelb eingetragen und die
Lösung unter Lichtausschluß zum Sieden erhitzt. Während
25 der Reaktionsphase wird der Flüssigkeitsstand durch
Zugabe von destilliertem Wasser konstant gehalten. Nach
etwa 1,5 Stunden hat sich das Eisenoxidgelb vollständig
gelöst. Man stellt nun den pH-Wert mit 25 %iger Ammoniak-
lösung auf 6,0 - 6,3 ein, filtriert die dunkelgrüne
30 Lösung, engt unter Lichtausschluß auf eine Dichte von
1,18 g . cm⁻³ bei 95 °C ein und kühlt anschließend auf

15 °C ab. Das ausgeschiedene Ammoniumoxalatmonohydrat wird abgesaugt. Die verbleibende Lösung wird unter Lichtausschluß auf eine Dichte von $\rho \geq 1,36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 95 °C eingeengt und der pH-Wert auf 6,0 - 6,3 nachge-
5 stellt. Man kühlt langsam auf 10 °C ab, saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab und wäscht mit wenig kaltem Ethanol.

Ausbeute: 50 g.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Ammoniumtrioxalato-
ferrat(III)-trihydrat aus Eisenoxidgelb, Oxalsäure-
dihydrat und Ammoniaklösung, gekennzeichnet dadurch,
5 daß die Umsetzung von Eisenoxidgelb in einer sie-
denden Lösung, die die Komponenten Oxalsäure und
Ammoniak im Molverhältnis von 1,06 bis 2 zu 1, vor-
zugsweise 1,07 bis 1,08 zu 1, enthält, schnell und
vollständig verläuft und ein Zusatz von Oxydations-
10 mitteln unter diesen Reaktionsbedingungen nicht not-
wendig ist.
2. Verfahren nach . punkt 1, gekennzeichnet dadurch,
daß das anfallende Ammoniumoxalatmonohydrat mit Oxal-
säuredihydrat im Molverhältnis von 1 zu 1,12 bis 3,
15 vorzugsweise 1 zu 1,15 bis 1,16, als Ausgangsstoff
verwendet wird.